

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-316909

(43) 公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E

B 4 1 M 5/00

C 0 9 B 67/46

B

C 0 9 B 67/46

C 0 9 C 1/56

C 0 9 C 1/56

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-129578

(22) 出願日

平成9年(1997)5月20日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成9年5月10日  
社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集46巻1  
号」に発表

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 長井 勝利

山形県米沢市下花沢2丁目6番61号

(72) 発明者 滝本 浩

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 水系ディスパージョン及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】長期分散安定性、吐出安定性及び印字品位に優れた顔料の水系ディスパージョンを提供する。

【解決手段】顔料の水系ディスパージョンであって、該顔料がノニオン性及びアニオン性の両方の親水性を有する重合性界面活性剤並びに顔料を水溶液中に分散させた後、重合開始剤を添加し重合を行うことにより、該顔料に該重合性界面活性剤を固定化したものであることを特徴とする水系ディスパージョン。

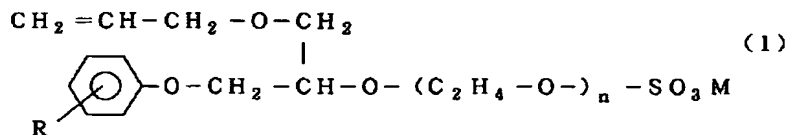
BEST AVAILABLE COPY

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】顔料の水系ディスパージョンであって、該顔料がノニオン性及びアニオン性の両方の親水性を有する重合性界面活性剤並びに顔料を水溶液中に分散させた後、重合開始剤を添加し重合を行うことにより、該顔料に該重合性界面活性剤を固定化したものであることを特



(式中、Rは水素原子又は炭素数 1～12 の炭化水素残基を表し、nは 2～20 の数を表し、Mはアルカリ金属原子、アンモニウム塩又はアルカノールアミンを表す。)

【請求項 3】重合性界面活性剤及び顔料を水溶液中に分散させた後、該重合性界面活性剤と共重合するモノマーを添加し共重合を行うことにより、該顔料に該重合性界面活性剤の共重合体の固定化したものであることを特徴とする請求項 1 記載の水系ディスパージョン。

【請求項 4】重合性界面活性剤と共重合するモノマーが電子受容性モノマーである請求項 1 記載の水系ディスパージョン。

【請求項 5】重合性界面活性剤と共重合するモノマーがアクリロニトリル、フマロニトリル、フマル酸ジエステル類、マレイン酸ジエステル類、マレイミド類、及びシアン化ビニリデンから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 記載の水系ディスパージョン。

【請求項 6】顔料がカーボンブラック、又は有機顔料である請求項 1 記載の水系ディスパージョン。

【請求項 7】湿式粉碎しながらあるいは湿式粉碎した後重合性界面活性剤の固定化を行うことを特徴とする請求項 1 記載の水系ディスパージョンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は顔料の水系ディスパージョンに関し、特にインクジェット記録方式に適したインクに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年人体に対する安全衛生性、あるいは環境に対する低負荷性の点から、特に塗料、インク、筆記具の分野では、有機溶剤に変えて水をベースとした商品の開発が盛んに行われている。このため、顔料を水中に安定に分散させる技術についても、研究が盛んである。一方パソコンの普及に伴って個人的使用に適したプリンターとして、インクジェットプリンターが爆発的に普及し始めている。ここで用いられるインクも上記の理由から水をベースとした物が殆どである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】顔料を水中に安定に分

\*徴とする水系ディスパージョン。

【請求項 2】重合性界面活性剤が下記一般式 (1) で示される化合物であることを特徴とする水系ディスパージョン。

## 【化 1】

散させるためには、分散剤を使用する方法が一般的であるが、この場合分散剤は、顔料表面に単に吸着しているだけであるため、分散体が、細いノズルを通して吐出される際、強いシアーがかかり、吸着した分散剤が離脱して分散性が劣化し、吐出が不安定になったりする傾向が認められる。あるいは長期に保存した場合、分散安定性が不十分であったり、その対策として分散剤の量を増やしたりすると、印字が滲んで、品位が低下したり、分散性が劣化する傾向にある。

【0004】このような問題点に対応するため、特開平 8-319444 号公報のように顔料微粒子の表面を酸化処理したり、特公平 7-94634 号公報、特開平 8-59715 号公報のように顔料微粒子をカプセル化したり、特開平 5-339516 号公報、特開平 8-302227 号公報、特開平 8-302228 号公報、特開平 8-81647 号公報のように顔料微粒子の表面に、ポリマーをグラフト重合したりすることが提案されているが、上記の問題点を完全には解決していない。特に特開平 8-81647 号公報の場合にはグラフト化カーボンブラックを水性媒体中、ボールミルにより粉碎するため、未グラフトの新しい不安定な表面が生成し、微粒子の凝集により分散性が劣化する。また、本公開特許によれば、グラフトが粒子表面の官能基から始まるため、官能基の少ない粒子ではグラフトが起こらないか、起こっても量が少ないため安定な分散系を形成できない。

【0005】更に、特開平 5-320276 号公報には、本願の一般式 (1) の分散剤を繰り返し単位として有する両親媒性グラフトポリマーを用いて疎水性粉体をマイクロカプセル化する方法が提案されている。しかしながら、マイクロカプセル化に予め重合したポリマーを用いるとカプセル化後の粒子径が大きくなりすぎるという問題があった。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、長期の分散安定性、吐出安定性及び印字品位に優れた、顔料の水系ディスパージョンを提供することである。すなわち本発明の要旨は、顔料の水系ディスパージョンであって、該顔料がノニオン性及びアニオン性の両方の親水性を有する重合性界面活性剤並びに顔料を水溶液中に分散

20

30

40

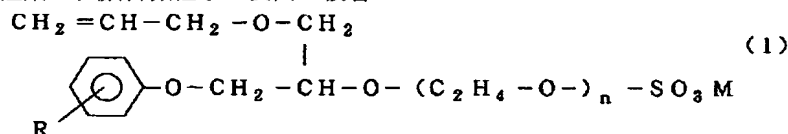
50

させた後、重合開始剤を添加し重合を行うことにより、該顔料に該重合性界面活性剤を固定化したものであることを特徴とする水系ディスパージョン、に存する。

# 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の水系ディスパージョンは、顔料が水溶液中に安定に分散されたものである。重合性界面活性剤が表面に固定化した本発明の顔料は、微小かつ安定なカプセル化微粒子を形成している。その理由は明確でないが、重合性界面活性剤は、顔料微粒子の表面に吸着し、共重合体とする場合にはその吸着層に共重合するモノマーが溶解し、次いで重合開始剤が該吸着層に溶解し、重合または共重合してカプセルが形成されるものと考えられる。

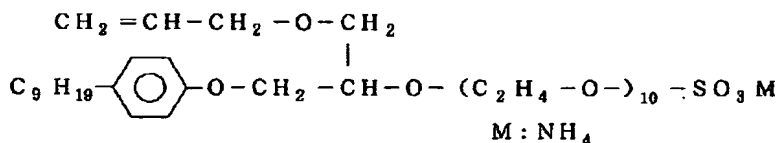
【0008】アニオン性及びノニオン性の両方の親水性を有する重合性界面活性剤は、顔料微粒子の表面に吸着\*



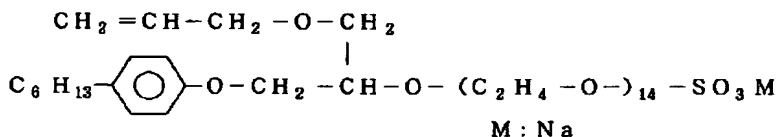
【0011】(式中、Rは水素原子又は炭素数1～12の炭化水素残基を表し、nは2～20の数を表し、Mはアルカリ金属原子、アンモニウム塩又はアルカノールアミンを表す。)

一般式(1)におけるRとnとをバランスさせることに※

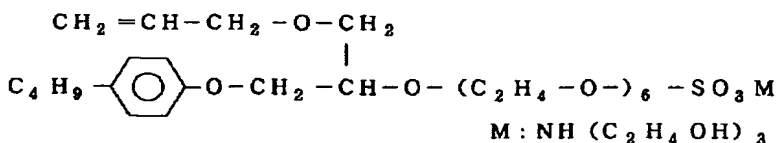
No 1



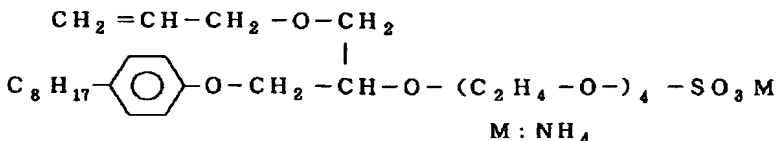
No 2



No 3



No 4



【0013】前記重合性界面活性剤は単独で用いてもよいが、2種以上を併用することもできる。重合性界面活

\*し、その後の重合条件下でも分散性が安定(即ち粒子同士の凝集を防止する)であるため、微小なカプセル化粒子が形成できるものと考えられる。又本発明によれば、粒子の表面に官能基がない場合でもカプセル化が可能であり安定な分散系が容易に得られる。

【0009】本発明で得られるカプセル化微粒子の分散性が良好な理由は、カプセル化することにより、分散剤が粒子表面に、単にファンデルワールス力により吸着している場合に比べ、より機械的に強固に固着するためと考えられる。本発明で用いられるアニオン性及びノニオン性の両方の親水性を有する重合性界面活性剤としては、下記一般式(1)で示されるものが好ましい。

# 【0010】

【化2】

※より、使用する顔料表面の親水性疎水性の度合いに対応させることが可能である。具体的には以下の化合物が挙げられる。

# 【0012】

【化3】

性剤と共重合するモノマーとしては重合性界面活性剤と共重合性の高い物であれば何でも良いが前記一般式

(1)の化合物に代表される本発明の重合性界面活性剤は電子供与性の高いモノマーであるため、電子受容性の高いモノマーが好適に用いられる。具体的にはアクリロニトリル、フマロニトリル、フマル酸ジブチルエステルのようなフマル酸ジエステル、及びマレイン酸ジブチルエステルのようなマレイン酸ジエステル、N-フェニルマレイミドのようなマレイミド類並びにシアニ化ピニリデンなどが挙げられ、これらの内2種以上を併用することもできる。

【0014】重合開始剤としては過硫酸カリウム(アンモニウム、ナトリウム)、2, 2' アゾビス(2メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩、又は4, 4' アゾビス(4シアノ吉草酸)などが挙げられる。顔料としてはカーボンブラックの他、ベリノン系、キノフタロン系、ジケトピロロピロール系、キナクリドン系、アントラキノ系、ジオキサジン系、及びフタロシアニン系などの有機顔料が用いられる。

【0015】重合性界面活性剤の顔料への固定化、すなわち顔料のカプセル化は、顔料及び重合性界面活性剤を水溶液に加え、超音波、ボールミルあるいはサンドグラインダーなどにより湿式粉碎した後、必要に応じて粉碎処理を続けながら、共重合するモノマーおよび/又は重合開始剤を加え、40~100℃で10~60時間重合反応させることにより行われる。顔料の添加量は水溶液に対して2~30重量%、好ましくは5~30重量%であり、重合時はできるだけ高濃度で処理し、その後必要に応じて希釈するのが工業的には有利である。

【0016】重合性界面活性剤の添加量は、顔料に対して、10~150重量%、好ましくは20~100重量%である。10%より少ないと安定な分散系が得られず、150%より多いと未吸着な重合性界面活性剤が生じてカプセル以外にポリマーが系中に生じて吐出を不安定にする。本発明の重合性界面活性剤は単独重合させることもできるが、共重合体にすることが好ましい。重合性界面活性剤と共重合するモノマーの添加量は、重合性界面活性剤に対し、2~15モル比好ましくは3~12モル比である。2モル比より少ないとカプセルが水溶性であり、分散安定性が不十分であり、15モル比より多いと重合性界面活性剤吸着層に溶解しきれず、系中に、水不溶性ポリマーが生成したり、相対的にイオン性反発基が少なくなるため、やはり分散安定性が低下する。

【0017】本発明の水系ディスパージョンに用いられる水溶液は水を主体とするが、水に水溶性有機溶剤を添加して用いてもよい。特にインクジェット用記録液として用いる場合には、水に水溶性有機溶剤を添加して用いるのが好ましい。水溶性有機溶剤としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリ

エチレングリコール(#200、#300、#400)、グリセリン、上記グリコール類のアルキルエーテル類、N-メチルピロリドン、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、チオジグリコール、2-ピロリドン、スルホラン、ジメチルスルオキシド、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エタノール、及びイソプロパノール等が挙げられる。

【0018】本発明の水系ディスパージョンは、前記方法で作成されたカプセル化顔料微粒子を、遠心分離あるいは濾過により粗大粒子を除去したのち、使用目的に応じて、アルコール類、グリコール類、アミド類、などの水溶性有機溶媒、水溶性ポリマー、界面活性剤、防カビ剤などを添加して調整する。

【0019】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は実施例に限定される物ではない。また、文中「部」は「重量部」を表す。

【0020】実施例1

カーボンブラック5部、前記No1の分散剤3部を水80部中に加え、超音波を4時間照射した。ついでアクリロニトリル 1.6部、さらに過硫酸カリウム 0.05部を添加し、60℃で48時間重合反応した。反応液を1μmのフィルターでこして粗大粒子を除去した。レーザードップラー式粒度分布計(商品名: Microtrac UPA、日機装(株)製品)を用いて平均粒子径を測定した結果0.27μmであった。前記反応液に、ジエチレングリコールを加えて100重量部とした記録液を、インクジェットプリンター(商品名: Desk Writer C、ヒューレットパッカード社製品)を用いて、電子写真用紙(商品名: Xerox 4024紙、ゼロックス社製品)に、インクジェット記録を行った結果、目詰まりが無く、安定かつ良好な吐出を示し、品位の良好な印字物が得られた。

【0021】(印字濃度評価)上記の印字試験で得た印字物の濃度をマクベス反射濃度計(商品名: RD914)を用いて測定した。評価結果は下記第1表に示した。

(耐水性試験)印字試験で得た印字物をピーカーに取った水道水に5秒間浸漬した。浸漬後の印字物を乾燥後、字汚れの有無を目視評価した。結果は以下のように分類し、下記第1表に示した。

○ …… 字汚れほとんどなし

△ …… かすかに字汚れあるが実用上問題なし

× …… 字汚れが目立つ

【0022】(記録液の保存安定性試験)

①記録液をテフロン容器に密閉し、60℃で1ヶ月間保存した。ゲル化や沈澱物の有無を目視評価した。結果は以下のように分類し、下記第1表に示した。

○ …… ゲル化や沈澱物ほとんどなし

△ …… かすかにゲル化や沈澱物がみられるが実用上

問題なし

× …… ゲル化や沈澱物が目立つ

②上記の60℃で1ヶ月間保存した記録液を室温にまで戻し、前記と同様の機器で同様に粒度分布を測定し、平均粒子径の値を下記第1表に示した。本実施例の記録液は、1ヶ月間保存後も平均粒子径の変化がほとんど無く、極めて安定な記録液であることがわかる。

#### 【0023】実施例2

C. I. Pigment Blue-15を6部及び前記分散剤No3を5部及び水70部を、ステンレス製攪拌機を備えた200mlのステンレス容器中に加え、更に1mmのガラスビーズ70mlを加えて室温下10時間湿式粉碎した。ついでフマル酸ジブチルエステル2.7部及び過硫酸アンモニウム0.05部を加えて、70℃、24時間重合反応を行った。5μmのフィルターで、ガラスビーズ及び粗大粒子を除去した。実施例1と同様にして平均粒子径を測定した結果、0.16μmであった。この重合反応液にエチレングリコール10部、2-ピロリドン10部及び水を加えて200部とし\*

10

\*て記録液とした。実施例1と同様インクジェット記録を行い評価した結果を下記第1表に記す。

#### 【0024】実施例3

C. I. Pigment Red-122を4部及び前記分散剤No2を3部及び水70部を、ステンレス製攪拌機を備えた200mlのステンレス容器中に加え、更に1mmのガラスビーズ70mlを加えて室温下10時間湿式粉碎した。ついでN-フェニルマレイミド1.4部及び2,2'-アゾビス-(2メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩0.05部を加えて、60℃、36時間重合反応を行った。5μmのフィルターで、ガラスビーズ及び粗大粒子を除去した。実施例1と同様にして平均粒子径を測定した結果、0.08μmであった。この重合反応液にポリエチレングリコール(#200)10部及び水を加えて100部とし記録液とした。実施例1と同様インクジェット記録を行い評価した結果を下記第1表に記す。

#### 【0025】

#### 【表1】

第1表

実施例No	濃度	耐水性	保存 安定性	平均粒子径	
				保存前	保存後
1	1.35	○	○	0.27	0.29
2	1.22	○	○	0.16	0.15
3	1.28	○	○	0.08	0.10

#### 【0026】

【発明の効果】本発明により長期分散安定性に優れた顔料の水系ディスパージョンを得ることができる。また、

30 本発明の水系ディスパージョンを用いたインクジェット用記録液は吐出安定性と印字品位に優れている。

BEST AVAILABLE COPY